

УДК 621.762:666.64:66.067.124

П.А. ВИТЯЗЬ, О.А. ПРОХОРОВ, В.М. ШЕЛЕХИНА, Л.П. ПИЛИНЕВИЧ

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАННЫХ ФИЛЬТРОВ С ГРАДИЕНТНОЙ МИКРО- И НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Представлены результаты исследований процессов получения керамических мембранных фильтров с градиентной микронанопористой структурой. Показаны два этапа технологии – получение микропористых подложек в интервале пористости 30-60 % и размера пор 0,4-100 мкм и нанесение на них сплошных микропористых мембранных слоёв на основе оксидов алюминия и циркония толщиной 20-60 мкм со средними размерами пор ~ 30-300 нм.

Ключевые слова: фильтры, керамические каркасы, градиентная пористость, мембранный слой.

Введение. Керамические мембранные фильтры находят все большее применение при тонкой очистке жидких и газовых сред в различных отраслях промышленности, коммунальном хозяйстве. Это обусловлено их высокой коррозионной стойкостью, стабильностью геометрических размеров, способностью работать при повышенных температурах, стойкостью к воздействию бактерий, длительным ресурсом работы и возможностью многократной регенерации. Несмотря на хрупкость и относительно высокую стоимость керамических мембран, они быстро окупаются за счет высоких эксплуатационных показателей и длительного срока службы (до 10 лет и выше вместо 1 года для полимерных мембран) [1].

В общем случае керамический мембранный фильтр состоит из несущей пористой подложки, обеспечивающей механическую прочность, и тонкого мембранного слоя, определяющего тонкость фильтрации. Известно, что производительность мембранного фильтра увеличивается с уменьшением толщины мембранного слоя [2]. Однако сложно получить бездефектную керамическую мембрану малой толщины. Поэтому наибольшее распространение получили методы производства, включающие два этапа: изготовление пористой несущей подложки и формирование на ней мембранного слоя.

Для получения мембранных слоев с различным размером пор используются различные методы. Так, для изготовления несущих микропористых подложек используют традиционные методы порошковой металлургии – прессование, шликерное и центробежное литье, экструзию и твердофазное спекание керамических смесей [3-6]. Для изготовления микро- и нанопористых мембранных слоев применяют золь-гель-технологии, напыление, жидко- и газофазное осаждение или нанесение керамических суспензий на пористую подложку.

При изготовлении многослойного фильтра в качестве подложки для мембранного слоя с более тонкими порами используют фильтр с более крупными порами в мембранном слое. Так, для получения микрофильтра в качестве подложки может применяться обычный фильтр с порами в десятки микрон. Такой мембранный фильтр может использоваться в качестве подложки при получении фильтра для ультрафильтрации и т.д. Таким

образом, в материале формируется градиентная поровая структура, характеризующаяся лучшими показателями фильтрации.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов исследований. *Микропористые подложки.* В качестве основного компонента использовали порошки оксида алюминия узкой фракции: ГН, М20, М200. Для снижения температуры спекания и повышения прочности в состав шихты вводили добавки: четырехкомпонентное стекло состава $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$, а также соединение MnTiO_4 . Для повышения пористости подложек в состав шихты вводили 20-40 вес.% порообразователя (NH_2CONH_2), полностью разлагающегося в процессе термообработки.

Плоские микропористые подложки готовили одноосным прессованием керамической шихты, трубчатые – гидростатическим прессованием. Давление прессования составляло 50-100 МПа.

Спрессованные образцы предварительно отжигали на воздухе для удаления порообразователя при температуре 800°C в течение одного часа, затем спекали на воздухе при температурах 1250-1400°C.

Варьируя температурой спекания, размером частиц Al_2O_3 и количеством порообразователя, можно управлять средним размером пор микропористых подложек с сохранением требуемого уровня пористости и прочностных свойств. Подробно процесс изготовления микропористых подложек рассмотрен в работе [7].

Существенное влияние на характеристики мембранного слоя оказывает качество поверхности подложки. Так, присутствие раковин, крупных неровностей может приводить к образованию дефектов в мембранном слое, его растрескиванию при термообработке. Кроме того, химическая неоднородность поверхности подложки (наличие загрязнений) также приводит к отслаиванию мембранного слоя. Поэтому перед дальнейшим использованием подложки кипятили в дистиллированной воде в течение получаса и сушили при температуре 150 °C в течение одного часа. Такая обработка подложек позволила за счет удаления загрязнений повысить водопроницаемость подложек на 4-5%.



Рис.1. Плоские и трубчатые микропористые подложки

Таким образом, были получены образцы плоских и трубчатых керамических микропористых подложек в интервале пористости 30-60 % и размера пор 0,4-100 мкм (рис.1).

Мембранный слой на основе порошков. Среди методов формования мембран из порошков шликерное литье дает возможность получить пористую керамику с равномерной плотностью и однородным распределением пор по объему, высокой чистотой поверхности, точными размерами и т.д. В связи с этим микрофильтрационные керамические мембраны преимущественно изготавливают с применением методов шликерного литья [1].

Для изготовления мембранных слоев были выбраны микрокристаллические полидисперсные порошки оксида алюминия марки ХЧ и диоксид

циркония марки Ч. Порошки получали размолотом в аттриторе. Средний размер частиц порошков суспензии составил 200-400 нм.

Большое влияние на свойства суспензий, их агрегативную устойчивость оказывает водородный показатель среды. Для суспензий на основе различных порошков область устойчивости лежит при разных значениях pH. Для получения высококачественных суспензий на основе порошков оксида алюминия целесообразно осуществлять шликерное литье как в кислых (pH 2,0-3,5), так и щелочных (pH 8-8,5) средах. Литье суспензий на основе диоксида циркония также можно проводить в кислых (pH 1,1-1,9) и щелочных (pH 7-9) средах.

Для водных суспензий оксидов алюминия и циркония характерно стремление системы к переходу в щелочную область pH, что связано с наличием в оксидах частично растворимых в воде примесей (CaO, MgO и т.д.). Водородный показатель при этом определяется происхождением оксидов и их чистотой. Введением кислот и щелочей, а также применением различных связующих можно довести pH до нужного значения.

Введение связующих, в частности поливинилового спирта (ПВС), приводит к достижению необходимой толщины микрофильтрационного слоя за счет регулируемой вязкости, повышению седиментационной устойчивости частиц оксида металла, обеспечению агрегативной устойчивости суспензии, предотвращению образования микродефектов при термообработке за счет упрочнения, пластифицирующего действия, как при низких, так и при высоких температурах.

Большой проблемой при изготовлении мембранных слоев является устранение газовых пузырьков, которые появляются в процессе приготовления шликера и нанесения мембраны. На месте пузырьков в результате термообработки образуются пустоты в мембранном слое. Для устранения пузырьков необходимо введение пеногасителей. На основании проведенных экспериментов нами выбран пеногаситель «Monolan» (ФРГ). При определенных условиях (дополнительная обработка шликера в вакууме, выдержка шликера в течение 2-3 ч перед нанесением мембранных слоев и т.д.) достигнуто полное устранение дефектов такого рода. Крупные агрегаты частиц, содержащиеся в шликере, являются дефектами, способствующими растрескиванию мембранного слоя при сушке и спекании, образованию крупных пор и раковин. Поэтому необходима тщательная дезагрегация керамических частиц перед нанесением мембранного слоя.

Для разрушения агрегатов частиц в шликере использовали комплексную обработку, включающую введение соляной кислоты для перехода суспензии в область агрегативной устойчивости, длительное смешивание с керамическими шарами, ультразвуковую обработку.

При шликерном литье на микропористые подложки суспензии с низким содержанием связующего – поливинилового спирта (~ 0,5 %) – полностью впитывались порами подложек, мембранных слоев не образовывалось. Интенсивное впитывание суспензии подложкой наблюдалось при содержании ПВС вплоть до 2-2,5 %. В суспензии на основе оксида алюминия при концентрации ПВС порядка 4 % наблюдалось образование мембранных слоев без впитывания суспензии в подложку, для оксида циркония это наблюдалось при концентрации ПВС около 6 %.

Снижение содержания поливинилового спирта ниже 4-6 % уменьшало вязкость суспензии и толщину мембранного слоя ниже критического

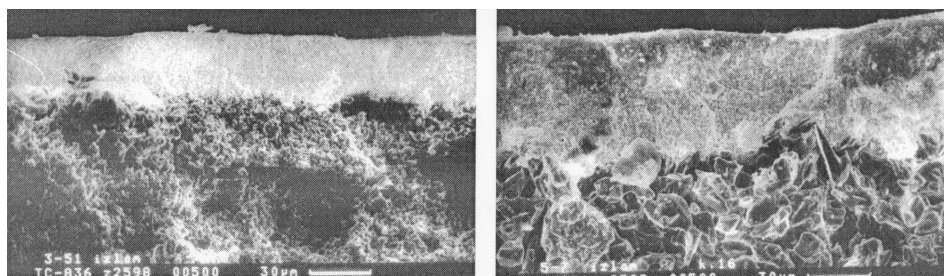
(менее 10 мкм), когда не все неровности и дефекты подложки закрывались мембранным слоем, что приводило к появлению дефектов в спеченных мембранах. Уменьшение количества порошка в суспензии ниже 10 % снижало плотность твердой фазы в слое, что также вызывало появление дефектов.

Рост содержания оксидов алюминия, циркония и связующего выше оптимального приводило к резкому увеличению вязкости суспензии, увеличению толщины мембранного слоя. Это ухудшало его качество и снижало производительность мембраны. Кроме того, значительное повышение вязкости суспензии вызывало значительное повышение количества газовых пузырьков, полностью не устранимых при приготовлении суспензии, что являлось причиной появления дефектов в мембранном слое.

Мембранный слой наносили погружением микропористых подложек на 1/3 высоты в шликер в течение 120 с. Затем подложки помещали в эксикатор мембранным слоем вверх и высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 24 часов.

Как показали исследования, оптимальная температура спекания для исследуемых порошков диоксида циркония составляла ~ 900 °С, оксида алюминия – 1200-1350 °С. При оптимальной температуре спекания значительного уплотнения образцов не происходило (наблюдали снижение пористости на 1-3 %), при этом наблюдалось их упрочнение.

В результате спекания были получены сплошные микропористые мембранные слои на основе оксидов алюминия и циркония толщиной 20-60 мкм (рис.2). Размер пор полученных таким образом мембран, измеренный методом пузырька [8], составил ~ 300 нм.



а) б)
Рис. 2. Спеченные микропористые мембранные слои на подложке:
а – на основе оксида алюминия; б – на основе диоксида циркония

Нанопористые мембраны. Синтез гелей проводили непосредственно на поверхности образцов. Подложки пропитывали раствором 0,001 М NH_4OH . Затем рабочая поверхность образцов приводилась в контакт с концентрированным водным раствором нитрата алюминия. Время выдержки составляло 60 с.

В результате локального изменения pH вблизи поверхности образца проходил гидролиз нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ с последующей поликонденсацией продуктов реакции. Синтезированный таким образом гель осаждался на поверхность образца и формировал сплошную тонкую мембрану.

В процессе термообработки необходима изотермическая выдержка не менее 30 мин в области интенсивного удаления физически связанной воды (130-150°C) и интенсивного распада гидроксильных связей (450-550°C). Кроме этого, с учетом низкой прочности «сырого» мембранного слоя и сравнительно небольшой адгезии мембранного слоя к подложке, скорость подъема температуры до максимальной должна быть невысокой (от 2-3 до 0,5 град/мин).

С использованием ступенчатого нагрева образцы спекали на воздухе при температуре 750 °С в течение одного часа. Анализ микроструктуры спеченных образцов с нанопористыми мембранами, проведенный на сканирующем электронном микроскопе «CamScan», показал, что образцы характеризуются отсутствием трещин (рис.3). Толщина полученного мембранного слоя составила ~ 1 мкм, размер пор – от 30 до 140 нм.

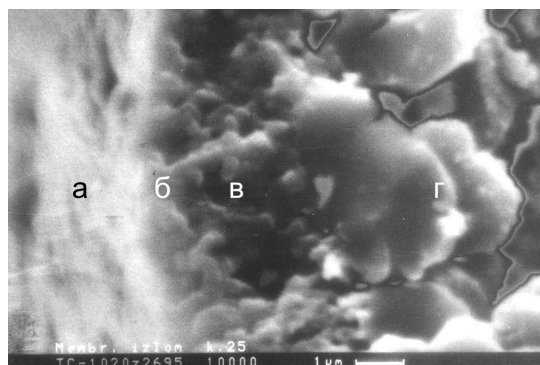


Рис.3. Излом микронанопористого мембранного фильтра:
а – поверхность; б – нанопористая мембрана;
в – микропористая мембрана; г – подложка

Выводы. Показано, что изготовление керамических мембран с градиентной микронанопористой структурой включает два этапа: изготовление микропористых подложек и нанесение мембранных слоев. Разработаны методы получения мембранных элементов с размером пор мембранного слоя 30-140 нм.

Библиографический список

1. *Комоликов Ю.И.* Технология керамических микро- и ультра-фильтрационных мембран (обзор) / Ю.И.Комоликов, Л.Л.Благинина // Огнеупоры. – 2002. – № 5. – С. 20-28.
2. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию / М.Мулдер. – М., 1999.
3. Заявка RU 2.088.318, Россия. Керамический фильтр для очистки жидкостей, способ его изготовления и устройство для формования / Ф.М. Хуснетдинов. – 1997.
4. Porous ceramic membrane and method // Патент EP 90/15661, 1991.
5. Nijmeijer A. et al. Centrifugal casting of tubular membrane supports // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1998. – Vol. 77, № 4. – P. 95-98.

6. Каграманов Г.Г. Получение и свойства ультрафильтрационных керамических мембран / Г.Г.Каграманов, В.В.Назаров, Р.А. Чупис // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001.– № 3.– С. 22-25.

7. Vityaz P.A., Shelekhina V.M., Prokhorov O.A., Pilinevich L.P., Petrakov A.V. Development of the Porous Substrates of Ceramic Membrane Filters // J.of Eng. Phys. and Thermophys.– 2004.– Vol.77, No.4.– P. 797-801.

8. Витязь П.А. Пористые порошковые материалы и изделия из них / П.А.Витязь, В.М.Капцевич, В.К.Шелег. – Минск: Высшая школа, 1987.

Материал поступил в редакцию 12.03.08.

P.A. VITYAZ, O.A. PROKHOROV, V.M. SHELEKHINA, L.P. PILINEVICH

CERAMIC MEMBRANE FILTERS: MANUFACTURING OF MICRO/NANOPOROUS MEMBRANE ELEMENTS

The present paper introduces to research and development of ceramic membrane filters with gradient micro/nanoporous (30-300 nm) structure.

ВИТЯЗЬ Петр Александрович – вице-президент НАН Беларуси, академик, доктор технических наук. Известный специалист в области порошковой металлургии и композиционных материалов, один из основателей Белорусского концерна порошковой металлургии и научной школы пористых проницаемых материалов.

Автор более 20 монографий по тематике порошковой металлургии и материаловедению.

ПИЛИНЕВИЧ Леонид Петрович – заведующий отделением пористых материалов Института порошковой металлургии НАН Беларуси, доктор технических наук. Ведущий специалист в области создания и применения пористых проницаемых материалов для техники, медицины, экологии.

Автор более 100 научных публикаций.